

# P-12 酸化セリウム修飾ガリウムシリケートによる ポリエチレンの芳香族化反応

(神奈川県産総研) ○高橋 亮\*・高見和清・松本佳久・井野晴洋・木村皓一  
(石川島播磨重工業(株))西野順也・伊東正皓(室蘭工大)上道芳夫

ポリオレフィンの芳香族化反応に有効な触媒として知られているガリウムシリケートの性能を向上させるため、種々のバインダーによる触媒の修飾を試みた。ポリエチレン(PE)熱分解油の芳香族化反応について検討したところ、酸化セリウムで修飾すると触媒上へのコーク析出が抑制され、芳香族化活性および触媒活性持続性が向上することを見出した。

## 1. はじめに

現在国内で排出される廃プラスチック中の約50%を占めるPEなどのポリオレフィンを、石油化学原料であるベンゼン、トルエンおよびキシレンといった芳香族化合物(BTX)および水素に効率よく転換できる触媒として、MFI構造を有するガリウムシリケートが知られている。一般に成形触媒の性能は用いるバインダーによって異なることが知られているが、本触媒系に関してはバインダーについての詳細な検討は行われていない。そこで本研究では、ガリウムシリケート触媒の性能を向上した実用化触媒の開発を目的とし、Inuiらにより低級炭化水素の芳香族化反応で有効であったと報告されている $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ などの種々のバインダーを用いて触媒を修飾し、PE熱分解油の芳香族化反応について検討した結果を報告する。

## 2. 実験

ガリウムシリケート(日本化学工業製、Si/Ga = 22.5、PGS40)と種々のバインダーを物理混合し、加圧成形、粉碎して12-24 meshに整粒して反応に供した。混合比は、PGS40を80 wt%、バインダーを20 wt%とした。なおバインダーとして用いた10wt%  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ は含浸法により調製した。

PE熱分解油の芳香族化反応は、固定床連続式反応装置を用いて行った。1.0 gの触媒を固定した反応管にPE熱分解油を3.3 g/h (W/F = 18 g-cat·min/g-react)で連続供給し、Ar気流中、反応温度500°C、反応圧0.4MPaで反応を行った。生成物の分析はGCにより行い、触媒上に析出したコークの定量はTGで行った。

## 3. 結果と考察

種々のバインダーを用いて成形したPGS40を用い、PE熱分解油の芳香族化反応を行った結果を表1に示す。PGS40を単独で用いた場合に比べて、バインダーを用いた触媒の方がいずれも水素およびC6-C8の芳香族化合物合計(HBTX)の収率が高かった。中でも10 wt%  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ (AEROSIL 200)をバインダーとして用いた場合はHBTX収率が50.3%と最も高い値が得られ、コーク析出量も最も少ないという良好な結果が得られた。

表1 種々のバインダーを用いたガリウムシリケート触媒によるPE熱分解油の芳香族化反応

| Catalyst  | Yield / wt%    |          |          |          |      | Coke*3<br>/ wt% |
|---|----------------|----------|----------|----------|------|-----------------|
|   | H <sub>2</sub> | C6 aroma | C7 aroma | C8 aroma | HBTX |                 |
| PGS40   | 3.0            | 3.3      | 15.2     | 22.7     | 44.3 | 5.0             |
| PGS40 80%+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20%(2mmφ)  | 3.5            | 5.0      | 17.7     | 22.0     | 48.2 | 10.7            |
| PGS40 80%+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20%        | 3.2            | 3.6      | 16.4     | 24.0     | 47.2 | 6.8             |
| PGS40 80%+SiO <sub>2</sub> *1 20%                   | 3.0            | 3.7      | 16.6     | 23.5     | 46.7 | 5.0             |
| PGS40 80%+CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> *1 20% | 2.8            | 4.1      | 16.9     | 22.6     | 46.4 | 4.4             |
| PGS40 80%+CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> *2 20% | 2.4            | 4.7      | 18.7     | 24.5     | 50.3 | 4.1             |

\*1: Aerosil 130, \*2: Aerosil 200, \*3: Coke = g-coke / (g-cat + g-coke) × 100

反応条件: 触媒量 1.0 g, PE熱分解油 3.3 g/h (W/F=18), 反応温度 500°C, 反応時間 4.5 h

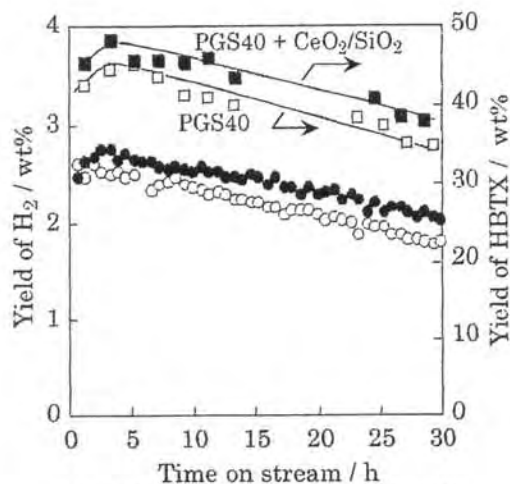


図1 PE 分解油芳香族化反応の経時変化

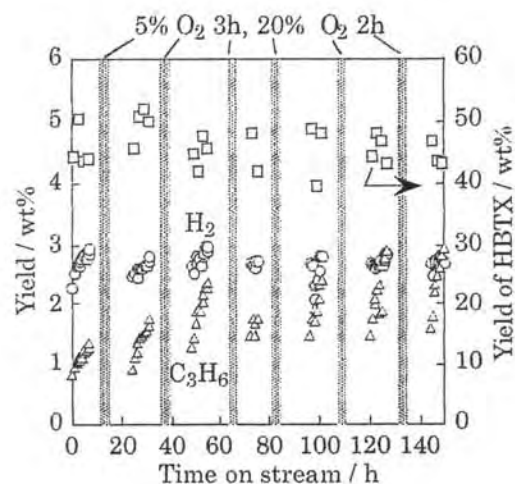


図2 PE 熱分解油による触媒の耐久性試験

今回検討した中で、最も良好な芳香族化活性を示した酸化セリウム修飾 PGS40 の PE 熱分解油芳香族化反応を、成形 PGS40 (PGS40 :  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 4 : 1$ ,  $2\text{mm}\phi$ ) と比較し図 1 に示す。酸化セリウム修飾 PGS40 は成形 PGS40 よりも高い水素収率と HBTX 収率を示し、活性の低下の度合いも比較的緩やかであった。

酸化セリウムで修飾した触媒の耐久性について知見を得るため、図 2 に  $500^\circ\text{C}$  において PE 熱分解油芳香族化反応と希釈酸素による触媒再生を繰り返し行った結果を示す。反応-再生サイクルを繰り返すごとにプロピレンの収率は徐々に増加したが、水素および HBTX の収率は 1 回目とほぼ同じ値を保っており、本触媒は PE 熱分解油の芳香族化反応に有効な触媒であることが確認された。

続いて、酸化セリウムによる修飾の効果について知見を得るため、 $\text{NH}_3$ -TPD 法により触媒表面の酸性点について調べた。結果を図 3 に示す。酸化セリウム修飾により触媒表面の酸点数が大きく減少しているが、これは酸化セリウムにより表面酸点が中和されたためと考えられる。また、触媒表面の酸点について詳細な情報を得るため、これらの触媒にピリジンを吸着させて IR スペクトルを測定したが、酸化セリウム修飾により酸点の総数は減少したもののルイス酸点とブレンステッド酸点の比率は変化せず、TPD で得られた情報を支持する結果となった。このように、酸化セリウムはガリウムシリケート触媒の表面酸点を中和することにより、炭化水素鎖の過度の分解によるガス化を抑制して芳香族化活性を向上させるとともに、触媒上へのコーク析出を抑制して芳香族化活性を持続させるものと推論した。

#### 4. 文献

- 1) K. Takuma, Y. Uemichi, M. Sugioka, A. Ayame, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1076 (2001).
- 2) T. Inui, T. Yamada, A. Matsuoka, S.B. Pu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4827 (1997).

<謝辞>

本研究の一部は基盤技術研究促進事業の一環として NEDO から委託された。

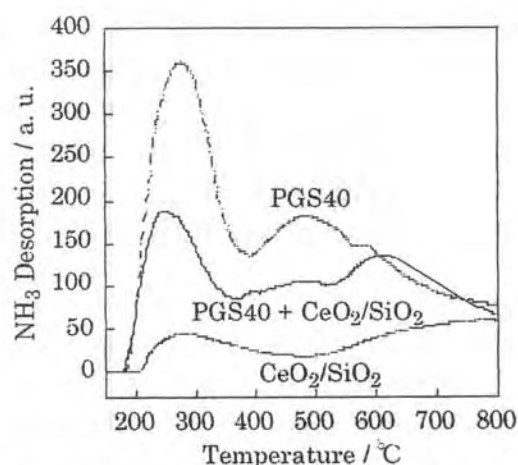


図3 各触媒の  $\text{NH}_3$ -TPD スペクトル